

- вяжущем // В сборнике: Интеллектуальные строительные композиты для зеленого строительства Сборник докладов международной научно-практической конференции, посвященной 70-летию заслуженного деятеля науки РФ, члена-корреспондента РААСН, доктора технических наук, профессора Валерия Станиславовича Лесовика : В 3 частях. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. 2016. С. 192-195.
6. Федюк Р.С. Применение сырьевых ресурсов Приморского края для повышения эффективности композиционного вяжущего // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Инженерные исследования. 2016. № 1. С. 28-35.
 7. Федюк Р.С., Храмов Д.А., Чернеев А.М. Строительно-материаловедческая оценка геологического строения территории Дагестана // Труды Института геологии Дагестанского научного центра РАН. 2016. № 66. С. 112-114.
 8. Федюк Р.С., Мочалов А.В., Тимохин А.М., Муталибов З.А. Разработка композиционного вяжущего // В книге: Строительство и архитектура – 2015: материалы международной научно-практической конференции. ФГБОУ ВПО «Ростовский государственный строительный университет», Союз строителей южного федерального округа, Ассоциация строителей Дона. 2015. С. 478-480.
 9. Ageeva M. S. The modified composite slag-cement binder / M. S. Ageeva, D. M. Sopin, G. A. Lesovik, A.A. Metrohin, N. V. Kalashnikov, V. A. Bogusevich // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. August 2014. Vol. 9. № 8. P. 1381-1385.
 10. Fediuk R.S. Mechanical activation of construction binder materials by various mills // В сборнике: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering Current Problems and Solutions. Сер. "All-Russia Scientific and Practical Conference on Materials Treatment: Current Problems and Solutions" 2016.

СИНТЕЗ ПИРИДИНА И АЛКИЛПИРИДИНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И АМОРФНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Н.А. Филиппова¹, Л.З. Ахметзянова², Л.А. Шагалева²

Научный руководитель д.х.н., доцент Н.Г. Григорьева¹

¹Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, г. Уфа, Россия

²Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, Россия

Алкилпиридины служат сырьем для синтеза лекарственных препаратов, гербицидов, экстрагентов, ингибиторов коррозии металлов, ускорителей вулканизации каучука [1].

В России пиридин выделяют из каменноугольной смолы (Нижнетагильский металлургический комбинат), в которой его содержится менее 0,1% [3]. В настоящее время эта установка не функционирует. Кроме того, полученный таким образом пиридин содержит большое количество серы и не удовлетворяет строгим требованиям к интермедиату фармацевтических препаратов и агрохимикатов.

Большинство современных синтетических способов получения пиридинов основаны на газофазной конденсации аммиака с альдегидами или кетонами, которую проводят под действием промотированных металлами (Ni, Cr, Cd, Zn, Th) алюмосиликатов. Выход пиридинов составляет 40-60%, в процессе образуется значительное количество побочных продуктов [1].

Среди новых предложений по синтезу пиридинов наше внимание привлек способ, заключающийся во взаимодействии этанола с формальдегидом и аммиаком под действием цеолитов H-ZSM-5, Pb-ZSM-5 и W-ZSM-5 [2]. Очевидным достоинством этого способа является использование недорогих и доступных реагентов. Однако, как и в традиционных способах получения пиридинов, катализатор проявляет невысокую активность даже при 400-450°C. Выход пиридина и пиколина составляет 20-40% и 10-25%, соответственно. За прошедшие годы метод был распространен на другие производные пиридина, однако в качестве катализатора во всех случаях использовали только цеолит H-ZSM-5.

Авторами [4] разработан способ синтеза тризамещенных пиридинов взаимодействием альдегидов C₃ – C₇ с аммиаком в автоклаве при перемешивании и высоком давлении (10-60 бар) в присутствии цеолитов H-ZSM-5, H-Y, H-Beta в среде метанола при 150-225°C, в течение 6 ч. Конверсия альдегида достигает 90%, селективность образования 2-этил-3,5-диметилпиридина – 33%, имида – 42%, других алкилпиридинов – 15, неидентифицированных продуктов – 10% (H-Beta, 200°C, 6 ч). Недостатками данного метода являются: использование ядовитого растворителя – метанола и необходимость применения высокого давления.

С целью разработки селективных и экологически безопасных способов получения алкилпиридинов под действием новых гетерогенных катализаторов в работе исследованы каталитические свойства цеолитов с микро-мезо-макропористой структурой (H-Y-mmm) и аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM в реакциях: 1) алифатических спиртов с формальдегидом и аммиаком; 2) альдегидов с аммиаком.

Методы исследования. Катализаторы - цеолит H-Y-mmm и алюмосиликат ASM - охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа, адсорбционных методов, низкотемпературной адсорбции азота, ртутной порометрии, атомно-абсорбционной спектроскопии, ИК спектроскопии с использованием низкотемпературной адсорбции молекулы-зонда CO.

Синтез пиридинов осуществляли взаимодействием: 1) спиртов C₂ – C₇ с CH₂O и NH₃; 2) альдегидов (C₃ – C₄) с NH₃ в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора (V = 1 г) при 150-400°C, атмосферном давлении, объемной скорости подачи сырья 2-7 ч⁻¹, мольном соотношении ROH:CH₂O:NH₃ = 1,0; 0,8- 1,1; 1,5-5,0; RCHO:NH₃ = 1,0; 3,0-5,0.

Продукты собирали в охлаждаемый льдом приемник, расположенный в нижней части установки. После

окончания реакции и продувки реактора азотом продукты экстрагировали диэтиловым эфиром. Экстракт анализировали с помощью газо-жидкостной хроматографии на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором, стальная насадочная колонка длиной 3 м, фаза – 15% ПЭГ на хроматоне HMDS, температура анализа 50-280°C с программированным нагревом 8°C/мин, температура детектора 200°C, температура испарителя 200°C, газ-носитель – гелий – 30 мл/мин.

Масс-спектры получены на хромато-масс-спектрометре SHIMADZU GCMS-QP2010Plus (капиллярная колонка SPB-5 30 м × 0.25 мм, газ-носитель – гелий, температура программирования от 40 до 300°C со скоростью 8°C/мин, температура испарения 280°C, температура ионного источника 200°C, энергия ионизации 70 эВ).

Идентификацию продуктов осуществляли сравнением хромато-масс-спектров и хроматографического поведения выделенных и эталонных соединений (пиридина, пиколинов и лутидинов).

Результаты. Установлено, что под действием цеолитов с микро-мезо-макропористой структурой (H-Y-mmm) и аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM этанол взаимодействует с формальдегидом и аммиаком с образованием пиридина, 3-пиколина и 3,5-диметилпиридина, спирты C₃ – C₄ взаимодействуют с формальдегидом и аммиаком с образованием, в основном, 3,5-диалкилпиридинов. Спирты C₅ – C₇ взаимодействуют с формальдегидом и аммиаком с образованием смеси диалкилпиридинов и аминов.

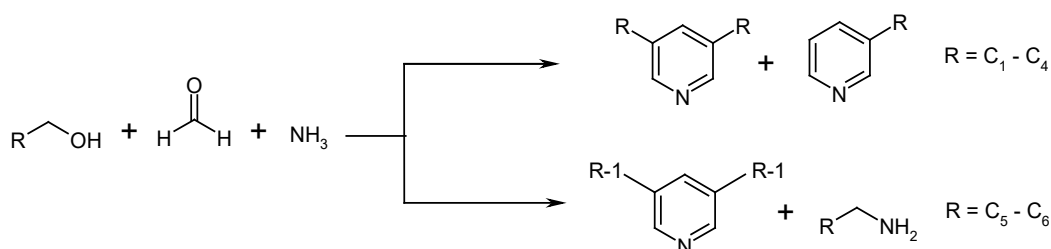


Рис. 1. Схем.1. Взаимодействие спиртов с формальдегидом и аммиаком

Показано, что конверсия спирта снижается с увеличением длины цепи с 78% (пропанол) до 5% (гептанол). Наиболее селективно алкилпиридины образуются при использовании пропилового, бутилового и пентилового спиртов. В первом случае получали 3,5-диметилпиридин с селективностью 90%, во втором – 3,5-диэтилпиридин с селективностью 85%, в третьем – 3,5-дипропилпиридин с селективностью 65%.

Цеолит H-Y-mmm и алюмосиликат ASM проявляют высокую активность в реакции этанола с формальдегидом и аммиаком: конверсия этанола при 300-400°C составляет 60-80%. Указанные катализаторы позволяют синтезировать пиколины с селективностью 46-63%. Суммарная селективность образования пиридинов 90%. На рис.1 изображена диаграмма влияния типа катализатора на конверсию этанола и селективность образования пиридинов.

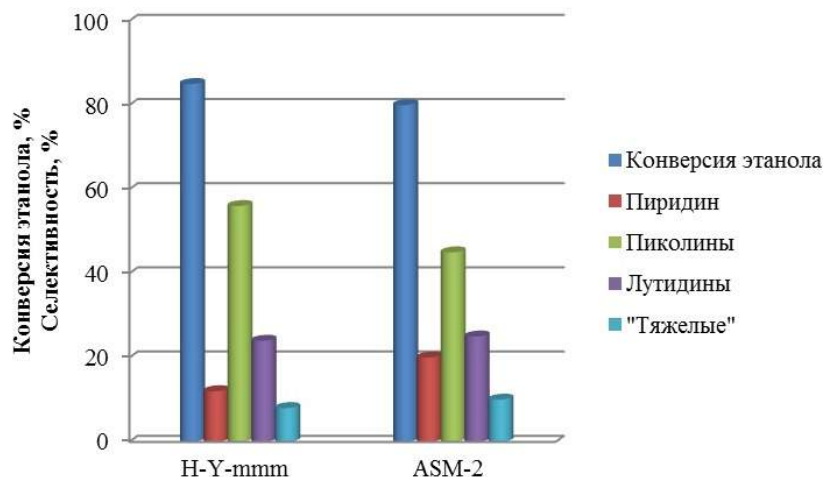


Рис.2. Взаимодействие этанола с формальдегидом и аммиаком (Мольное соотношение C₂H₅OH:CH₂O:NH₃ = 1.0:0.8:1.5, 400 °C, 7 ч⁻¹)

Оба катализатора проявляют высокую активность в реакции, конверсия этанола 80-85%. Селективность по пиридину на алюмосиликате ASM вдвое выше, чем на цеолите H-Y-mmm. Селективность образования пиколинов на цеолите H-Y-mmm составляет 56%, на ASM – 45%. Селективность образования лутидинов и «тяжелых» соединений на обоих катализаторах – 24-25% и 8-10%, соответственно.

Определены условия селективного получения пиридина и пиколинов (в основном, 3-метилпиридина) на катализаторах H-Y-ммм и ASM. Найдено, что конверсия этанола возрастает при увеличении температуры до 400°C, уменьшении объемной скорости подачи сырья до 2 ч⁻¹, а также снижении содержания формальдегида в сырье. Пиридин наиболее селективно образуется при 200°C, объемной скорости 7 ч⁻¹ и мольном соотношении

$C_2H_5OH/CH_2O/NH_3 = 1/1,1/1,5$, пиколины — при 250-350 °С, 4-7 ч⁻¹ и соотношении реагентов 1/(0,5÷0,8)/1,5.

Цеолит H-Y-mmm и мезопористый алюмосиликат ASM оказались эффективными и в синтезе триалкилпиридинов (1a-1б) взаимодействием альдегидов C₃-C₅ с аммиаком.

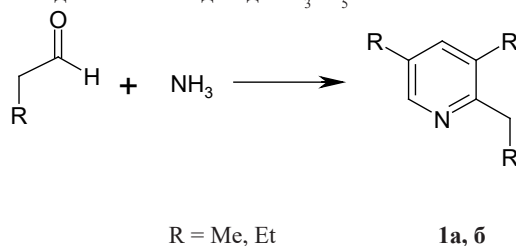


Рис. 3. Схема 2 Взаимодействие альдегидов с аммиаком

Установлена высокая активность исследованных катализаторов: конверсия альдегида составляет 80-100% при 150-300°С. В отличие от метода, описанного в литературе, синтез осуществляется при атмосферном давлении и без использования растворителя. При этом селективность 2,3,5-триалкилпиридина составляет 40-60%. Кроме того в реакции образуются алкил- и диалкиламины, а также диалкилпиридины с селективностью 16-30% и 10-30%, соответственно. Селективность образования 2,3,5-триалкилпиридинов возрастает с повышением температуры.

Выводы: Установлена высокая активность и селективность каталитических систем на основе микро/мезо/макропористых цеолитов (H-Y-mmm) и мезопористых алюмосиликатов (ASM) в синтезе алкилпиридинов взаимодействием: 1) алифатических спиртов, формальдегида и аммиака; 2) альдегидов с аммиаком. Разработаны эффективные способы получения 3-метилпиридина (S = 60%), 3,5-диметилпиридина (S = 90%), 3,5-диэтилпиридина (S = 85%); 3,5-дипропилпиридина (S = 65%) взаимодействием спиртов C₂-C₅ с формальдегидом и аммиаком. Использование микро-мезо-макропористых цеолитов в качестве катализаторов реакции альдегидов с аммиаком позволило получать триалкилпиридины с селективностью до 60% при полной конверсии альдегида.

Литература

1. Krishna Mohan V.V., Narender N. // Synthesis of N-heterocyclic compounds over zeolite molecular sieve catalysts: an approach towards green chemistry. // Catal.Sci.Technol. – 2012. – 2, - p. 471-487.
2. Kulkarni S. J., Ramachandra Rao R., Subrahmanyam M. and Rama Rao A. V. Synthesis of pyridine and picolines from ethanol over modified ZSM-5 catalysts. //Appl. Catal., A. – 1994. – 113. -p 1-7.
3. Лозбин В.И., Мочальников С.В., Солодов Г.А. Получение целевых товарных продуктов путем глубокой переработки фракций каменноугольной смолы. // Известия ТПУ. -2007. - Т 311. - №2. - с 149-151.
4. N. Narender, K. S. K. Reddy, K. V. V. Krishna Mohan and S. J. Kulkarni. Synthesis of highly substituted pyridines over zeolite molecular sieves under high pressure // Catal. Lett. 2009. 130. 367.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВИСМУТА И ОЛОВА НА ПРОЦЕСС КОНВЕРСИИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

В.В. Хасанов, Д.С. Мигачёва

Научный руководитель д.т.н, профессор каф. ГРМ ИПР ТПУ В.И. Ерофеев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В настоящее время в нефтехимической промышленности ведется поиск по удешевлению добычи нефти и газа. Одним из направлений решения данной задачи является утилизация попутного нефтяного газа непосредственно на местах добычи углеводородов. Наиболее перспективным направлением в этой области является переработка попутных нефтяных газов в жидкие углеводороды на цеолитных катализаторах. Цеолиты находят широкое применение в промышленности в качестве катализаторов депарафинизации и десульфирования топлив, жидкого каталитического крекинга и многих других [1, 2]. В данном исследовании применяются катализаторы семейства MFI (Mobil Five).

Целью данной работы является изучение влияния добавок бинарных оксидов висмута и олова в молярном соотношении 1:5 различной концентрации на каталитическую активность цеолитов в процессе конверсии попутного нефтяного газа.

В текущем исследовании применялись цеолиты типа MFI (Mobil Five), синтезированные на органических темплатах методом кристаллизации. В частности, применялись цеолиты H-ЦКЕ-СФ, полученные на основе смеси циклогексанола и циклогексанола в качестве матрицы (темплата). В качестве модификатора использовалась смесь бинарных оксидов висмута и олова в молярном соотношении 1:5. Подготовка катализатора проводилась следующим образом: сначала порошок цеолита запрессовывался в таблетку под прессом под давлением P= 200 кгс/см³; затем таблетка продавливалась через сито с диаметром ячейки d= 2 мм, и полученные гранулы катализатора взвешивались. После этого проводилась модификация катализатора бинарным соединением, в процессе чего